

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 11/04, C08L 21/00 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/07777 (43) Date de publication internationale: 26 février 1998 (26.02.98) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/PT97/00006 (22) Date de dépôt international: 19 août 1997 (19.08.97) (30) Données relatives à la priorité: 101907 20 août 1996 (20.08.96) PT 101929 24 octobre 1996 (24.10.96) PT (71)(72) Déposant et inventeur: STIELAU, Martin, Ernst [DE/PT]; Melides - Caveira, P-7570 Grândola (PT). (74) Mandataire: CRUZ, Jorge, Afonso; Rua Vitor Cordon, 14-3º, P-1200 Lisboa (PT). | | (81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| (54) Title: USE OF CASHEW NUT HUSK OIL IN RUBBER AND DUROPLASTICS RECYCLING (54) Titre: L'UTILISATION DE L'HUILE DE COQUILLE DE NOIX DE CAJOU DANS LE DOMAINE DU RECYCLAGE DU CAOUTCHOUC ET DES PLASTIQUES THERMODURCISSEABLES (57) Abstract <p>The invention concerns the use of cashew nut husk oil in rubber and duroplastics recycling. It describes how this natural substance can eat into or even dissolve the vulcanised rubber car tyres and be involved in their re-vulcanisation.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne l'utilisation de l'huile de coquille de noix de cajou dans le domaine du recyclage des caoutchoucs et plastiques thermodurcissables. Il est expliqué comment cette matière naturelle peut attaquer et même dissoudre des vulcanisats des pneus de voiture et participer dans leur revulcanisation.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|-----------------------------------------------|----|-------------------------------------------|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Lix-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brsil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LJ | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

DESCRIPTION

L'UTILISATION DE L'HUILE DE COQUILLE DE NOIX DE CAJOU DANS LE DOMAINE DU RECYCLAGE DU CAOUTCHOUC ET DES PLASTIQUES THERMODURCISSABLES

Domaines d'emploi

La présente invention concerne le domaine des caoutchoucs de recyclage et des plastiques thermodurcissables.

Antécédents

L'huile de coquille de noix de Cajou (dorénavant HCNC) est un sous-produit de l'industrie alimentaire, de la préparation de la noix de cajou.

Ce liquide, qui se trouve sous la coquille de la noix et qui se libère au moment de son ouverture, est un mélange 9:1 d'un acide gras (acide anacardique, qui porte un groupement phénolique à l'anneau benzénique) avec un diphenol (Cardol), les deux avec des chaînes latérales avec 15 atomes de carbone et 27 d'hydrogène et une à trois doubles liaisons.

Les utilisations actuelles de ce produit se trouvent principalement dans le domaine des phenoplastes, ou en négligeant les chaînes avec leurs doubles liaisons, on fait:

- 2 -

- après avoir descarboxylé l'acide gras grâce à une petite quantité d'acide sulfurique,
- réagir les groupements phénoliques avec des aldéhydes. Il en résulte, des produits qui se caractérisent surtout par leur grande résistance à la chaleur et à l'abrasion.

En ce qui concerne le domaine du caoutchouc, un chercheur américain, Mortimer T. Harvey, avait découvert et breveté des nombreuses possibilités de combiner l'HCNC à cette matière. (Brevets US 1,819,416 du 8.08.1931; n° 1,771,785 du 28.11.1925). Il est évident que ces découvertes se réfèrent à la matière "caoutchouc naturel" étant donné que les caoutchoucs synthétiques n'ont commencé à être importants qu'après la deuxième guerre mondiale. Aujourd'hui, les dérivés du pétrole présentent plus de 60% dans la production des caoutchoucs en générale. Ainsi, les inventions de M. Harvey n'ont pu gagner l'importance économique qu'elles méritaient. Par contre, la présente invention se réfère au caoutchouc de recyclage provenant des pneus de voiture, qui selon le niveau de la technique, se composent de plus de 50% de caoutchouc synthétique. Dans le domaine du recyclage, la préparation ou incorporation des particules du vieux caoutchouc avant ou pendant agglomération ou revulcanisation est toujours problématique. La présente invention - tant la préparation des surfaces que leur agglomération - apporte des solutions simples et économiques.

Dans une demande de brevet antérieur du même auteur (demande de brevet n° PT 101 761 du 21.08.95) il a été expliqué comment les polyisocyanates peuvent réticuler le HCNC grâce à ses groupements phénoliques des anneaux benzéniques.

La présente invention fait plus d'attention aux chaînes latérales des composés avec leurs doubles liaisons, ainsi qu'à une capacité évidente de l'HCNC à dépolymeriser les caoutchoucs de recyclage (i.e. principalement, le mélange de caoutchouc naturel et synthétique) et d'autres thermodurcissables.

Contenu de l'invention

Il a été découvert que l'HCNC peut, à une température plus ou moins élevée, "fondre" les caoutchoucs vulcanisés de recyclage et d'autres thermodurcissables. Selon la composition et granulométrie de l'échantillon, on chauffe le mélange en malaxant à une températures d'entre 200 et 300°C, et on obtient des liquides nouvellement réticulables et/ou vulcanisables. Une preparation - même à froid - du vieux caoutchouc avec de l'HCNC améliore - grâce à la causticité de ce produit - la "refonte" dans le caoutchouc neuf. Cette réticulation peut se réaliser - comme nous l'enseigne la demande de brevet PT 101.761 - cité ci-dessus - grâce à un di- et/ou polyisocyanate ou avec du soufre ou avec l'un et l'autre. Il a été également découvert que, pour agglomérer la poudre ou les fibres de caoutchouc provenant des pneus de voiture, les résultats mécaniques s'améliorent de beaucoup, si on utilise du soufre traité par l'HCNC. Les systèmes d'accélération et de modification semblent réagir de la même façon.

Description de l'invention

En chauffant la poudre de caoutchouc qui provient de pneus de voiture dans l'HCNC, on constate qu'au fur et à mesure que la température dépasse 180°C le caoutchouc de recyclage se dissout dans ce liquide. Pour une résine de polyester ou d'époxy réticulée, on constate un phénomène analogue à une température plus élevée. Après refroidissement, les mélanges obtenus sont

repolymérisables. On a également découvert une manière d'utiliser l'HCNC comme liant : Le caoutchouc recyclé peut être mélangé à froid avec l'HCNC, le soufre, éventuellement des accélérateurs et des additifs, et chauffé à une température autour de 150°C pendant 15 min, pour obtenir des "bonds" appréciables entre particules du vieux caoutchouc et/ou du caoutchouc neuf. Ces résultats peuvent être améliorés grâce à la préalable préparation, suivie du vulcanisant: l'HCNC et le soufre sont mélangés p.ex. dans une proportion de 1:2 et laissés réagir pendant au moins 24 heures avant leurs emplois.

Exemple 1

On chauffe 100 g de l'HCNC avec 20 g de poudre de caoutchouc d'un pneu de voiture à 180°C jusqu'à la "dilution" complète de la poudre. On laisse refroidir et ajoute 33 g d'un MDI (genre 44V20 de Bayer). On obtient un caoutchouc d'une bonne élasticité et résistance mécanique.

Exemple 2

On prend 10 g de l'HNCN, on mélange avec 20g de soufre en poudre, et on les malaxe jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Après maturation de 24 heures, on peut ajouter des plastifiants et d'autres additifs pour réaliser un liant pour caoutchouc de recyclage.

REVENDICATIONS

1. L'utilisation de l'huile de la coquille de la noix de cajou (HCNC) caractérisée par le fait que cet HNCN soit utilisé en tant que dépolymérisant réticulable.
2. L'utilisation de l'huile de la coquille de la noix de cajou caractérisée par le fait qu'elle soit utilisée en tant que liant pour caoutchouc de recyclage.
3. L'utilisation en accord avec la revendication 1, caractérisée par le fait qu'un di et/ou polyisocyanate soit employé pour réticuler le mélange de l'HNCN avec un composant thermodurcissable dépolymérisé.
4. Le procédé de fabrication caractérisé par le fait que l'HNCN soit ajouté au soufre afin d'obtenir une préparation vulcanisante pour caoutchouc.
5. Produits caractérisés par le fait qu'ils résultent des procès qui emploient les utilisations mentionnées aux revendications 1, 2, 3 et 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/PT 97/00006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J11/04 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | US 1 819 416 A (M.T. HARVEY) 18 August 1931 cited in the application see page 2, line 21 - line 32 --- | 1-4 |
| A | N.D. GHATGE ET AL.: "Reclaiming scrap rubber" RUBBER AGE, vol. 105, no. 7, July 1973, NEW YORK, pages 35-38, XP002044758 see abstract; tables ----- | 1-4 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1997

Date of mailing of the international search report

10. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/PT 97/00006

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 1819416 A | 18-08-31 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No

PCT/PT 97/00006

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08J11/04 C08L21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X | US 1 819 416 A (M.T. HARVEY) 18 août 1931 cité dans la demande voir page 2, ligne 21 - ligne 32 | 1-4 |
| A | N.D. GHATGE ET AL.: "Reclaiming scrap rubber" RUBBER AGE, vol. 105, no. 7, juillet 1973, NEW YORK, pages 35-38, XP002044758 voir abrégé; tableaux | 1-4 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10.11.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mettler, R-M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema internationale No

PCT/PT 97/00006

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 1819416 A | 18-08-31 | AUCUN | |
| ----- | | | |